

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-504521

(43)公表日 平成10年(1998)5月6日

(51)Int.Cl.^a
C 0 7 F 9/40
13/00
15/00
15/02

識別記号

F I
C 0 7 F 9/40
13/00
15/00

C
Z
A
D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平7-528087
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)5月2日
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)11月1日
 (86)国際出願番号 PCT/IB94/00088
 (87)国際公開番号 WO95/29924
 (87)国際公開日 平成7年(1995)11月9日
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
 C, NL, PT, SE), AU, JP, US

(71)出願人 エコール ポリテクニク フェデラル
 ドゥ ローランヌ (エーベーエフエル)
 スイス国, ツェーハー-1015 ローラン
 ヌ, ウクプラン (番地なし)
 (72)発明者 グレッツエル, ミカエル
 スイス国, ツェーハー-1025 サンースル
 ピス, シュマン デュ マルキサ 7アーヴ
 (72)発明者 コール, オリバー
 スイス国, ツェーハー-1008 ジュクスター
 ナ, シュマン ドゥ メズリー 15
 (74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】ホスホン酸化ポリビリジル化合物及びその錯体

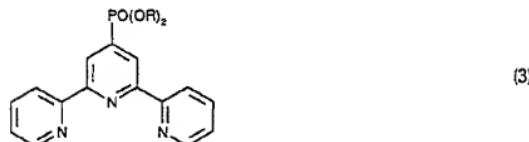
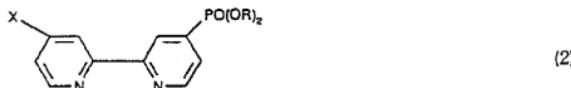
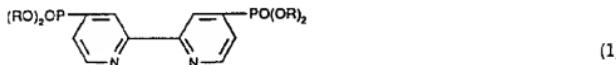
(57)【要約】

Rが水素又はC₁₋₁₀アルキルであり、Xが水素、ハロゲン(好ましくはClもしくはBr)又はC₁₋₁₀アルキルである、式(1)～(3)で表される金属を含まないもしくは金属錯体の形態の化合物。

【特許請求の範囲】

1. 下式 1～3 で表される、金属を含まないもしくは金属錯体の形態の化合物

。

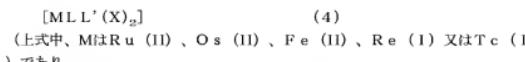


(上式中、Rは水素又はC_{1～30}アルキルであり、

Xは水素、ハロゲン（好ましくはClもしくはBr）又はC_{1～30}アルキルである）

2. 金属錯体の金属が遷移金属であり、より好ましくはRu、Os、Fe、ReもしくはTc、とりわけRu(II)、Os(II)、Fe(II)、Re(I)又はTc(I)、(II)、(III)、(IV)もしくは(V)からなる群より選ばれる、請求項1に記載の式1～3の化合物である、少なくとも1種のリガンドを含む金属錯体。

3. 下式4～13で表される金属錯体。



Lは以下に規定のLaであり、L'は以下に規定のLb、Lf、Lg、

L h もしくは L i である、

XはNCS⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CN⁻、NCO⁻、NCN₂⁻、H₂O、P(R₁)₃、P(R₁)₂を含むリガンドの群より選ばれ、R₁は未置換C₁₋₃₀アルキル、未置換フェニル、C₁₋₄アルキル、C₁₋₄アルコキシもしくはハロゲンで置換したフェニル、未置換ピリジン又はビニル、1級、2級及び3級アミン、OH及びC₁₋₃₀アルキルで置換したピリジンである)

[ML₂] (5)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、LはL a もしくはL b である)

[ML L'g] (6)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL a であり、

L'g は以下に規定のL b、L f、L g、L h もしくはL i である)

[ML₂L'] (7)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL a であり、

L'g は以下に規定のL b、L f、L g、L h もしくはL i である)

[ML₂] (8)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

Lは以下に規定のL c もしくはL d である)

[ML L'] (9)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL c であり、

L'g はL e ~ L j である)

[ML L' X] (10)

(上式中、M及びXは上記規定と同じであり、

LはL a であり、

L'g はL e ~ L j である)

[ML L' X] (11)

(上式中、M及びXは上記規定と同じであり、

LはL c である、

L'はL a、L b、L f、L g、L hもしくはL i である)



(上式中、Mは上記規定と同じであり、

M'はRu (II)、Os (II)、もしくはRe (I) であり、

LはL a である、

L'はL a、L b、L f、L g、L hもしくはL i である)



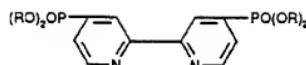
(上式中、M及びM'は上記規定と同じであり、

LはL c である、

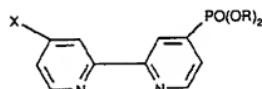
L'はL a、L b、L f、L g、L hもしくはL i である)

ここで上記L a～L jは下式で表される。

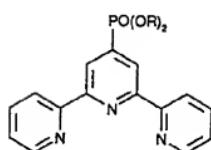
リガンドL a



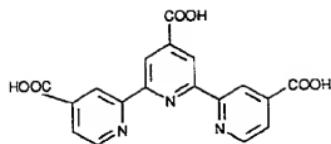
リガンドL b



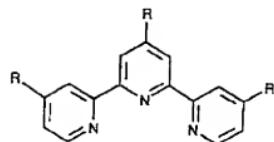
リガンドL c



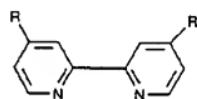
リガンドL d



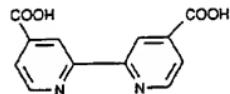
リガンドL e



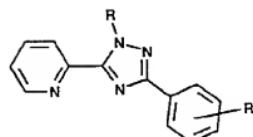
リガンドL f



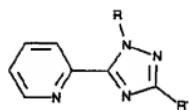
リガンドL g



リガンドL h

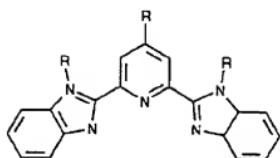


リガンドL i



(上式中、R'はC₁-₃₀アルキルもしくはフェニルである)

リガンドL j



(上式中、各Rは独立に上記規定と同じである)

【発明の詳細な説明】

ホスホン酸化ポリビリジル化合物及びその錯体

本発明は、多くの用途を有する新規ホスホン酸化ポリビリジル化合物及びその錯体の合成に関する。例えば、この金属錯体は、種々の元素、特に遷移金属との錯体を形成するためのリガンドとして作用する。このポリビリジル錯体のホスホネート基は、独特かつ望ましい特性を有する遷移金属錯体を与える。従って、酸化官能基、例えば酸化物の表面への錯体の特異的結合が達成される。そのような表面結合の形成はとても重要である。

遷移金属一ホスホン酸化ポリビリジルリガンド錯体は染料として用いられる。ホスホネート基は所望の基材の表面における染料の固定を促進する。そのようなホスホネート改質錯体は多くの系において用いることができる。

特に重要なものは、光ガルバノ電池における増感剤としてのこの錯体の用途である。そのような系において、遷移金属一ホスホン酸化ポリビリジルリガンド錯体は TiO_2 のような半導体酸化物にコートされる。ホスホネート基のため、酸化物表面へのホスホン酸化ポリビリジルリガンド錯体の接着は著しく強く、可視光の電気エネルギーへの転化に対しこの錯体を特に有効にする。

増感剤としての遷移金属一ホスホン酸化ポリビリジルリガンド錯体の適用は特に重要であるが、このポリビリジル化合物（例えばその非金属錯体の形態）及びホスホネート結合基を有する錯体の優れた特性が用いられる他の用途（以下に記載する）がある。

ホスホン酸化二もしくはポリビリジル錯体は金属表面にグラフトし、その腐食を抑制する。これは金属表面において酸化体による攻撃から保護するキレートを形成するためである。

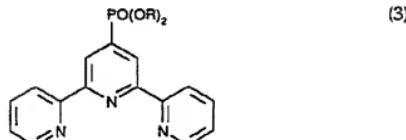
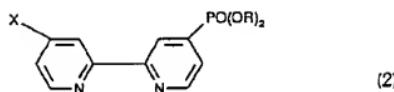
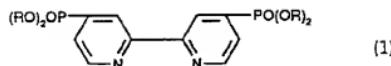
生体系に存在する物質、すなわち酸化カルシウムのような生体の骨格と結合を形成する物質に対するホスホネート基の接着は、このリガンドのより広範囲な適用を可能にする。

特に、このホスホン酸化ポリビリジルリガンドは単独でもしくは放射活性テクネチウムのような元素との錯体形態で、腫瘍病の診断剤もしくは治療薬として、

抗癌剤として及びバイオセンサーとして用いてよい。

本発明により、金属を含まないもしくは金属錯体の形態の二もしくはポリビリジルホスホネートが提供される。

詳細には、下式1～3の金属を含まないもしくは金属錯体の形態の化合物が提供される。



(上式中、Rは水素又はC₁～₃₀アルキルであり、

Xは水素、ハロゲン（好ましくはC₁もしくはBr）又はC₁～₃₀アルキルである）

好ましくは、上記の式1～3の化合物である少なくとも1種のリガンドを含む金属錯体が提供される。

好ましくは、そのような金属錯体の金属は遷移金属であり、より好ましくはRu、Os、Fe、ReもしくはTc、とりわけRu(II)、Os(II)、Fe(II)、Re(I)又はTc(I)、(II)、(III)、(IV)、もしくは(V)からなる群より選ばれる。

さらに本発明により、下式4～13の金属錯体が提供される。



(上式中、MはRu(II)、Os(II)、Fe(II)、Re(I)又はTc(I)

) であり、

Lは以下に規定のL aであり、L'は以下に規定のL a、L b、L f、L g、
L hもしくはL iであり、

XはNCS⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CN⁻、NCO⁻、H₂O、P(R₁)₃、P(R₁)₂を含むリガンドの群より選ばれ、R₁は未置換C₁₋₃₀アルキル、未置換フェニル、C₁₋₄アルキル、C₁₋₄アルコキシもしくはハロゲンで置換したフェニル、未置換ビリジン又はピニル、1級、2級及び3級アミン、OH及びC₁₋₃₀アルキルで置換したビリジンである)

[ML₃] (5)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、LはL aもしくはL bである)

[ML L'₂] (6)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL aであり、

L'は以下に規定のL b、L f、L g、L hもしくはL iである)

[ML₂L'] (7)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL aであり、

L'は以下に規定のL b、L f、L g、L hもしくはL iである)

[ML₂] (8)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

Lは以下に規定のL cもしくはL dである)

[ML L'] (9)

(上式中、Mは上記規定と同じであり、

LはL cであり、

L'はL e～L jである)

[ML L' X] (10)

(上式中、M及びXは上記規定と同じであり、

LはL aであり、

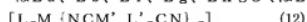
L' は $L_e \sim L_j$ である)



(上式中、M及びXは上記規定と同じであり、

L は L_c であり、

L' は L_a 、 L_b 、 L_f 、 L_g 、 L_h もしくは L_i である)



(上式中、Mは上記規定と同じであり、

M' は Ru (II)、 O_s (II)、もしくは Re (I) であり、

L は L_a であり、

L' は L_a 、 L_b 、 L_f 、 L_g 、 L_h もしくは L_i である)



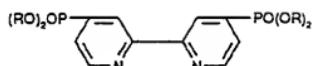
(上式中、M及びM' は上記規定と同じであり、

L は L_c であり、

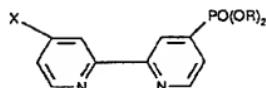
L' は L_a 、 L_b 、 L_f 、 L_g 、 L_h もしくは L_i である)

ここで上記 $L_a \sim L_j$ は下式で表される。

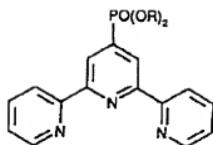
リガンド L_a



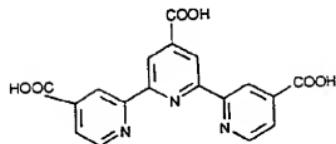
リガンド L_b



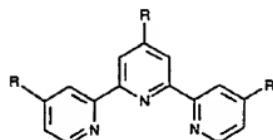
リガンド L_c



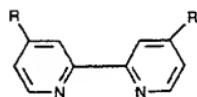
リガンドL d



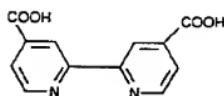
リガンドL e



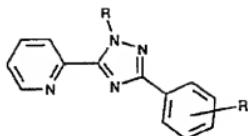
リガンドL f



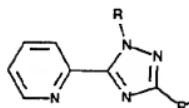
リガンドL g



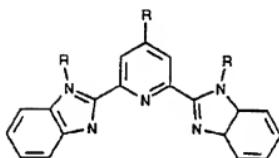
リガンドL h



リガンドL_i



(上式中、R'はC_{1~30}アルキルもしくはフェニルである)
リガンドL_j



(上式中、各Rは独立に上記規定と同じである)

本発明の一態様は、光ガルバノ電池における本発明に係る新規遷移金属錯体の使用に関する。この錯体は二酸化チタン上にコートされ、可視光の電気エネルギーへの変換においてこのデバイスを有効にする。

二酸化チタンフィルム（層）はその半導電性について知られており、この特性は光電池においてそれを有効なものとする。しかしながら、二酸化チタンは禁止帶（バンドギャップ）の幅が大きく、スペクトルの可視領域の光を吸収しない。太陽電池においては、太陽が放出する光の波長、すなわち300 ~ 2000nmにおいて光を捕捉する光増感剤が二酸化チタンフィルムにコートされている。熱力学を考慮すると、820nm以下の波長の放出された光子のすべてが光増感剤に吸収された場合に、太陽エネルギーへの変換が最も効率的に達成される。従って、太陽エネルギー変換のための最適の色素は800nm付近に吸収立ち上がりを有すべきであり、吸収スペクトルは可視スペクトル全体をカバーするようなものである

べきである。

有効な太陽光エネルギー変換の第二の要件は、光を吸収しエネルギーがリッチな状態となった色素が、単位量子効率(unit quantum yield)で二酸化チタンフィルムの伝導帯に電子を放出できることである。これは、色素が好適な結合基により二酸化チタンの表面に結

合していることを必要とする。この結合基の機能は、色素の発色団と半導体の伝導帯の間の電子結合を与えることである。このタイプの電子結合は色素の励起状態と伝導帯の間の電子移動を促進するために必要である。好適な結合基はπ導電性置換基、例えばカルボキシレート基、シアノ基、ホスフェート基又はπ導電性を有するキレート基、例えばオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα-ケトエノレートである。

本発明に係る錯体により光放出された電子は、光電池を作動させた際に外部回路に伝えられる電流を発生する。

本発明により、1以上の二酸化チタン層（好ましくは多孔質の高表面積）が設けられた基材（好ましくはガラス板、透明ポリマーシートもしくは金属表面）上に付着された導電性の層（好ましくは光透過性）を含み、TiO₂層に光増感剤として上記の式4～13の金属錯体が塗布されていることを特徴とする光電池が提供される。

さらに本発明により、

i) 2つの電極、その1つは透明でありかつ少なくとも60%の可視光透過率を有し、この2つの電極はその間に電解質を収容するレセプタクルを形成するように配置されており、他方の電極は光増感剤がコートされた二酸化チタンのフィルム（好ましくは高表面積）を有している、及び

ii) 電池で発生した電流を通す手段

を含み、光増感剤が上記式4～13の金属錯体であることを特徴とする光電池が提供される。

好ましくは、本発明に係る光電池は

i) 二酸化チタンのフィルム（このフィルムは好ましくは0.1～50ミクロンの

厚さを有する)が設けられかつこのフィルムに光増感剤がコートされている導電性の第一のプレート、及び

ii) 電解質の薄層により第一のプレートから隔離されている、 TiO_2 フィルムを有さない導電性の第二のプレート、ここで少なくとも1つのプレートの可視光透過率は少なくとも60%である(好ましくは太陽光に対し)、
を含み、光増感剤が上記式4~13の金属錯体であることを特徴とする。

第二のプレート(対極としても知られている)に電気触媒の薄層(好ましくは厚さ10ミクロン以下)をコートしてもよい。この電気触媒の役割は、対極から電解質への電子の移動を促進することである。対極の他の可能な変更は、第一のプレート及び電解質を通してこの対極を反射性にすることである。

さらに、ガラスプレートの外側に、 TiO_2 層、色素及び電解質をUV光から保護して長期間の安定性を与えるために、プラスチック、例えばポリスチレン(P S)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)もしくは好ましくはポリカーボネット(PC)をコートしてもよい。

好ましくは、電解質はレッドックス系(電荷移動リレーとして作用する)を含む。

好ましくはそのような系は、沃素/沃素溶液、フッ素/フッ素溶液、ヒドロキノン溶液、又は欠陥電子(ホール)を移動することのできる遷移金属錯体の溶液を含む。電解質に存在するこの電荷移動リレーは1つの電極から他の電極へ電子を移動させる。これは純粋な媒介として作用し、電池の操作の間化学変化を受けない。

本発明に係る光電池の電解質は、二酸化チタン表面に設けられた色素が溶解しないような有機溶媒に溶解されていることが好ましい。これは電池が長期間の安定性を有するという利点を有する。

電解質用の好ましい溶媒は、限定するものではないが、水及び有

機溶媒、例えばC₂₋₁₆アルコール及びこれらの混合物、不揮発性溶媒、例えば3-メチル(2-オキサゾリジノン)(NMO)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(

DME N)、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート及びメチルピロリジノン、不揮発性溶媒と粘度低下溶媒、例えばアセトニトリル、エチルアセテートもしくはテトラヒドロフランの混合物を含む。他の溶媒はジメチルスルホキシドもしくはジクロロエタンである。混和性であれば、上記のあらゆる混合物を用いてもよい。

好ましくは、二酸化チタンフィルムは1より大きな粗度ファクターを有しており、この粗度ファクターはみかけの表面積に対する真の表面積の比として規定される。より好ましくは、粗度ファクターは10～1000であり、最も好ましくは50～500である。好ましくは、二酸化チタン層は2つの方法のうち1つを用いて伝導層の表面に設けられる。1つの方法は、Stalder and Augustynski のJ. Electro chem. Soc. 1979, 126: 2007及び適用例Aに記載されているゾルーゲル法である。他の方法は、適用例B及びDに記載されているコロイド法である。

ゾルーゲル法において、二酸化チタンの最後の3つのみ、最後の2つもしくは最上部層のみに15重量%以下の二価もしくは3価金属がドープされることが好ましい。しかしながら、とても薄いトップ酸化物層の形態の純粋なドープ剤を付着させることも有利である。後者の場合、半導体-電解質接合部において電流の漏れを防ぐブロック層が形成される。

すべてのTiO₂層は適用例Aに記載のゾルーゲル法により形成する。

好ましくは、設けられるTiO₂層の数は10～11である。好ましくは、TiO₂フィルムの全厚さは5～50ミクロン（より好ましく

は10～20ミクロン）である。

本発明に係る電池の透明なプレートに用いられるガラスもしくはポリマープレートは、このプレートが好ましくは60～99%、より好ましくは85～95%の可視光透過率を有するように、光透過性電気伝導層が設けられるどのような透明なガラスもしくはポリマーであってもよい。好ましくは、この透明な導電性層は10オーム/cm²未満、好ましくは1～10オーム/cm²の表面抵抗を有する。好ましくは、本発明に係る光電池に用いられる透明な導電性層は、約0.8原子パーセントのフッ素がドープされた二酸化チタンより形成されており、この層は低コストソーダ

石灰フロートガラスより形成された透明な基材上に設けられている。このタイプの導電性ガラスは、商品名 TCO ガラスとして旭硝子株式会社より入手できる。この透明な導電性層はガラス基材上に設けられた、5%以下の酸化錫がドープされた酸化インジウムより形成してもよい。これは商品名ITO ガラスとしてBalzers より入手可能である。

光増感層は、 TiO_2 層に以下に記載の本発明の色素を塗布することにより形成される。

本発明に係る錯体は、導電性ガラス基材上に15~30nmのサイズのコロイドチタン粒子を焼結することにより形成された、内部表面積の大きな（粗度ファクター約1000）ナノ構造の TiO_2 フィルム（厚さ8~12μm）用の電荷移動増感剤として作用する。シスジチオシアナトビス(2,2'-ビビリジル-4,4'-ホスホン酸化)-ルテニウム（II）の特性が特に良好である。10μmの単層がコートされたナノ構造 TiO_2 フィルムはとても良好に可視光を捕らえ、その吸収限界値は約800nmである。

電流への入射光子の転化率は大きなスペクトル範囲においてほぼ定量的である。このフィルムは光反射性対極を備えた薄層再生型太

陽電池に組み込んでもよい。

色素でカバーされたフィルムを4-t-ブチルビリジンで処理することにより開路電圧が有効に高められる。色素の長期間安定性及び電力出力に対する温度の効果も研究されている。初めて、簡単な分子光吸収剤をベースとするデバイスが、従来の珪素をベースとする光電池に匹敵する転化効率を達成する。

トリス(2,2'-ビビリジル)ルテニウム（II）及びその同族体はレドックス増感剤として研究されてきたが、ビス(2,2'-ビビリジル)ルテニウム（II）同族体の励起状態レドックス特性についてはほとんど知られていない。これは、この化合物の励起状態の存在時間が短すぎて同種の二分子電子移動反応をとらえることができないからである。しかしながら、他の電荷移動法がそのような増感剤により開始されるかもしれない。それは、その方法がとても短時間で起こるからである。その化学的安定性及び半導性固体との界面電荷交換の容易さは別として、この

錯体が広く研究されているトリスピリジルRu(II)同族体よりもすぐれた大きな可視光収容能を有することが見出され、太陽エネルギー変換装置に有効なものとなつた。

本発明は、分子もしくはイオン性物質へのホスホネートを介したリガンドの結合が固体と同様に起こる、この化合物の使用にも関する。

適用領域は以下のとおりである。

1. 分子もしくはポリマー、DNA、RNA、又は他のポリヌクレオチド。この用途は、核酸の光開裂もしくはサイト特異的突然変移生成を起こす遷移金属をベースとする光活性もしくはレドックス中心を含む。

2. 例えばZr⁴⁺、Ca²⁺、及びCu²⁺を含むもののようなイオン性用途。この用途は、腫瘍病の治療もしくは骨を光滴とする診断

薬を含む。Zr⁴⁺単層及び多層エンジニアリングは極薄のコンデンサーもしくは絶縁体として用いるためのZrホスホネート化合物をベースとしている。

3. 例えばTiO₂、ZnO、Nb₂O₅、Fe₂O₃、In₂O₃及び他の半導性酸化物のような酸化物の使用。ホスホン酸化二及びポリビリジル化合物は、光電池、バイオセンサー及び電気クロムデバイス(electrochromic device)に用いるための遷移金属増感及びレドックスリレー用のリガンドとして用いられる。

最も一般的な骨格造影剤は、ジホスホネートとの^{99m}Tc錯体である。臨床实用化されているジホスホネートリガンドのあるものは、ビロホスホネート、メチレンジホスホネート、ヒドロキシメチレンジホスホネート、1-ヒドロキシエチルデンジホスホネートである。これらのリガンドはテクネチウム金属と骨のカルシウムとの間の架橋として作用する。上記Tc金属とのリガンドを投与すると、新たに形成された、もしくは癌になった骨の高いカルシウムターンオーバーのサイトにおいて骨中に蓄積する。新たに形成される骨の比較的高い取り込みは骨の癌の診断にとても有効である。臨床的に用いられるTc錯体の化学構造及び酸化状態は完全には解明されていない。

本発明は、^{99m}Tc金属と骨カルシウムとの間の架橋としてのホスホン酸化ポリビリジルリガンドの使用を含む。式1及び3のリガンドを使用することにより、

^{99m}Tc 放射性医薬品の錯体を製造することができ、この錯体を投与するとインピボ(in vivo)において解離せず、放射活性を失うことなく標的とする領域に選択的に蓄積することができる。

本発明を以下の実施例によりさらに説明する。

実施例 1

2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)(式1の化合物)の製造

0.47g の 4,4'-ジプロモ-2,2'-ビピリジン(1.5mmol)(G. Maerker, F. H. Case の J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 2745 に記載)、0.18g のパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.15mmol)、0.56g の亜リン酸ジエチル(4.1mmol)及び0.42g のトリエチルアミン(4.15mmol)をアルゴンを充填した、コールドフィンガー(10 cm)及び磁気攪拌機を備えた5mlのフラスコに入れた。これを98°Cの油浴上で3時間加熱した。シリカゲルプレートのTLC (DCM : MeOH (10 : 1)、Rf La = 0.64)で反応をモニターした。これを室温に戻し、固化した混合物を8 mlのジクロロメタン：メタノール(1 : 1)に加え、10分間攪拌した。これを減圧下で蒸発させ乾燥した。

残留物をシリカゲルカラム (DCM : MeOHにより勾配溶出) でクロマトグラフにかけ、2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)(L.a)を含む両分を蒸発させ乾燥した(0.27g, 53%(未反応4,4'-ジプロモ-2,2'-ビピリジンについて補正))。初期の画分から未反応出発物質が回収された(0.1g)

¹H-NMR (CDCl₃) : 1.36(12H, t, 7Hz), 4.20(8H, m), 7.72(2H, ddd, 14Hz, 5Hz, 1Hz), 8.77(2H, dt, 14Hz, 1Hz), 8.84(2H, dt, 5Hz, 1Hz) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃) : 16.34(d, ³J_{c-p}=5Hz), 62.79(d, ³J_{c-p}=5Hz), 122.84(d, ³J_{c-p}=9Hz), 125.65(d, ³J_{c-p}=9Hz), 138.72(d, ³J_{c-p}=186Hz), 149.58(d, ³J_{c-p}=13Hz), 155.71(d, ³J_{c-p}=14Hz) ppm

³¹P-NMR (CDCl₃) : 15.06 ppm

MS (IC) : m/e (rel. int.) 429(M+1, 44.82), 428(M+, 5.7), 386(19.8), 355(5.0), 33

5(5.9), 321(3.2), 320(24.8), 314(9.0), 305(4.9), 292(100), 291(4.9), 281(9.3), 264(4.5), 248(5.3), 236(13.9)

, 218(8.1), 217(3.2), 216(8.5), 211(2.6), 188(14.7), 176(9.5), 157(10.7)
, 151(3.6), 147(4.3), 109(8.3), 98(15.5)

C₁₈H₂₆N₂O₆P₂ 428.36

計算値 : C 50.47, H 6.12, N 6.54, P 14.46 %

実測値 : C 50.67, H 6.25, N 6.69, P 14.50 %

(ジエチルピリジン-3-ホスホネートの合成 : T. Hirao, T. Masunaga, Y. Ohshiro, T. Agawa, Synthesis, 1981, 56)

実施例 2

ジエチル-4-プロモ-2,2'-ビピリジン-4'-ホスホネート (式2の化合物) の製造

2.0gの4,4'-ジプロモ-2,2'-ビピリジン(6.4mmol)、0.9gのパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.8mmol)、3.14g の亜リン酸ジエチル(23mmol)及び2.34g のトリエチルアミン(23mmol)をアルゴンを充填した、コールドフインガ- (10cm) 及び磁気搅拌機を備えた50mlのフラスコに入れた。これを98°Cの油浴上で3時間加熱した。シリカゲルプレートのTLC (DCM : MeOH (10:1) 、Rf La = 0.73) で反応をモニターした。これを室温に戻し、固化した混合物を23mlのメタノールに加え、10分間攪拌し、減圧下で蒸発させ乾燥した。

残留物をシリカゲルカラム (DCM : MeOHにより勾配溶出) でクロマトグラフにかけ、ジエチル-4-プロモ-2,2'-ビピリジン-4'-ホスホネート (L b) を含む両分を蒸発させ乾燥した (0.79g 、40%)。

より極性の高い両分2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)(L a) (0.97g 、44%)が白色固体として単離された。初期の両分から未反応出発物質が回収された (0.34g 、6%)。

¹H-NMR (CDCl₃) : 1.20 (6H, t, 7Hz), 4.05 (4H, m), 7.32 (1H, dd, 5Hz, 2Hz

), 7.56 (1H, ddd, 13Hz, 5Hz, 2Hz), 8.32 (1H, d, 5Hz), 8.44 (1Hz, DT, ³J_{p-H}=15Hz, 1.5

Hz), 8.65(1Hz, dt, 5Hz, 1.5Hz) ppm

¹³C-NMR(CDCl₃): 16.02(d, ³J_{c-p}=6Hz), 62.39(d, ²J_{c-p}=6Hz), 122.52(d, ³J_{c-p}=10Hz), 124.18(s), 125.34(d, ³J_{c-p}=8Hz), 126.87(s), 133.49(s), 138.44(d, ¹J_{c-p}=18Hz), 149.10(d, ³J_{c-p}=13Hz), 149.65(s), 154.78(d, ³J_{c-p}=13Hz), 156.05(s) ppm

³¹P-NMR(CDCl₃): 14.82 ppm

MS (10): m/e (rel. int.) 373(2.5), 372(9.3), 371(3.3), 370(M+, 8.8), 328(20.9), 326(20.0), 299(17.5), 297(17.8), 264(10.4), 262(16.5), 237(12.3), 236(100), 235(23.2), 234(98.9), 208(9.4), 127(6.8)

C₁₄H₁₆N₂B r O₃P 371.17

計算値: C 45.30, H 4.34, B r 21.53, N 7.55, P 8.34%

実測値: C 45.35, H 4.38, B r 21.41, N 7.61, P 8.39%

実施例 3

ジエチル-2,2':6,2"-テルビリジン-4'-ホスホネート(式3の化合物)の製造
2.55g の4'-ブロモ-2,2':6,2"-テルビリジン(8.2mmol)、0.6gのパラジウムテトラキストリフェニルホスフィン(0.5mmol)、1.9gの亜リン酸ジエチル(2.04g, 15mmol)及び1.52g のトリエチルアミン(2.1mL, 15mmol)をアルゴンを充填した、コールドフィンガー(19cm)及び磁気攪拌機を備えた50mlの丸底フラスコに入れた。これを95°Cの油浴上で3時間加熱し、室温に戻した。固化した混合物を25mlのメタノールに加え、シリカゲルカラム(DCM: MeOHにより勾配溶出)でクロマトグラフにかけた。ジエチル-2,2':6,2"-テルビリジン-4'-ホスホネートを含む画分を蒸発させ乾燥した(1.7g)。

初期の画分から未反応出発物質が回収された(0.57g、72.3% (未反応4'-ブロモ-2,2',6'、2"-テルビリジンについて補正した))。

m p : 140 °C / 152 °C (エタノール)

¹H-NMR(CDCl₃): 1.35(6H, t, 7Hz), 4.21(4H, m), 7.30(2H, ddd, 7.5Hz, 5Hz, 2Hz), 7.82(2H, dt, 8Hz, 2Hz), 8.56(2H, d, 8Hz), 8.68(2Hz, d, 4.5Hz), 8.82(2Hz, d, ³J_{p-t}=14Hz) ppm

¹³C-NMR (CDCl₃) : 16. 29 (d, ³J_{c-p}=6Hz), 62. 58 (d, ²J_{c-p}=6Hz), 121. 11 (s), 122. 58 (d, ³J_{c-p}=10Hz), 124. 00 (s), 136. 70 (s), 139. 54 (d, ¹J_{c-p}=186Hz), 149. 20 (s), 155. 27 (d, ⁴J_{c-p}=2Hz), 155. 79 (d, ⁴J_{c-p}=2Hz), 155. 79 (d, ³J_{c-p}=14Hz) ppm
³¹P-NMR (CDCl₃) : 15. 59 ppm

MS (E1):m/e (rel. int.) 370 (6. 8), 369 (M⁺, 29. 1), 339 (2. 8), 324 (1. 1), 312 (2. 0), 308 (1. 0), 262 (2. 2), 261 (11. 5), 260 (6. 3), 259 (2. 3), 234 (18. 6), 233 (100), 232 (7. 6), 221 (1. 5), 156 (2. 0), 155 (5. 1), 130 (2. 3), 129 (12. 5), 127 (15. 9), 105 (2. 3), 102 (2. 7), 101 (2. 1), 75 (2. 7)

C₁₉H₂₀N₃O₃P 369. 36

計算値: C61. 79, H5. 46, N11. 38, P8. 39%

実測値: C61. 86, H5. 42, N11. 27, P8. 50%

実施例 4

2, 2':6', 2"-テルビリジン-4, 4', 4"-トリカルボン酸（式4の化合物）の製造
ビリジン(3. 7ml)中の278mg の4, 4', 4"-トリメチル-2, 2':6', 2"-テルビリジン(1mmol) (P. E. Poseyear, W. H. F. Sasse のJ. Het. Chem., 1971, 8, 483 により製造)の溶液を5. 6ml のビリジン中の2. 7 g のテトラブチルアンモニウム過マンガン酸(7. 5mmol)の溶液により、90°Cにおいて1時間45分かけて酸化した。これを室温において

て濾過し、溶媒を蒸発させ乾燥し、残留物を水(2×10ml)、ベンゼン(2×10ml)及びジクロロメタン(10ml)で連続的に処理した。残留物を水(10ml)に入れ、エーテル(3×5ml)で抽出した。水相を蒸発させ乾燥し、さらに硝酸(70%、5ml)で140 °Cにおいて、12時間ごとに硝酸を供給し(4×3ml)、酸化した。

上記温度において酸を蒸発させ乾燥した。アルカリ及び酸処理後、pH=3.5において白色粉末が分離し、濾過し、水洗し、乾燥した(137mg)。¹H- 及び¹³C-NMR スペクトル(D₂O/NaOH中)により、この生成物は2, 2':6', 2"-テルビリジン-4, 4', 4"-トリカルボン酸と4-メチル-2, 2', 6', 2"-テルビリジン-4', 4"-ジカルボン酸の4 : 1 混合物であった。

実施例 5

a) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)である[RuL₂(C1)₂]の合成

この錯体は、52.3mg(0.2mmol)のRuCl₃·3H₂O及び171.2mg(0.4mmol)のリガンド2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)を15mlのDMF中で6時間還流することにより合成する。室温にした後、生成物を焼結したガラスに通して濾過する。濾液を真空中で蒸発させ、1:1アセトン/ジエチルエーテル混合物により[RuL₂(C1)₂]を沈殿させる。結晶を濾別し、1:1アセトン/ジエチルエーテル混合物で2回洗浄し、次いで無水ジエチルエーテルで処理する。真空中で乾燥後、收率は76%である。

b) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホン酸)である[RuL₂C1₂] (式4の化合物)の合成

化合物5b)を、4NのHCl中で室温下6時間還流することにより加水分解する。この後、溶媒を蒸発させる。得られた固体を水に溶解し、同様に蒸発させる。この工程を2回繰り返し、HClを完

全に除去する。

c) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ジホスホン酸である[RuL₂(NCS)₂] (式4の化合物)の合成

遮光下で205mg(0.2mmol)の[RuL₂(C1)₂]を20mlのDMFに溶解し、243mg(3mmol)のナトリウムチオシアネットを2mlの水に溶解し、これを上記溶液に加える。次いでこの反応混合物を磁気攪拌しながら窒素雰囲気で3時間加熱還流する。この後、反応混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。

この濾液をロータリーエバボレーターで蒸発させ、得られた固体を水に溶解し、濾過する。この濾液にHClO₄(0.01mol)を、溶液のpHが1~2になるまで加える。このpHにおいて、錯体は完全に沈殿し、フラスコを冷蔵庫に12時間入れておく。反応フラスコを室温に戻した後、得られた固体を焼結ガラス上に集め、アセトン、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空中で3時間乾燥する。

実施例6

- a) [RuCl₂(DMSO)₄] (DMSO=ジメチルスルホキシド) の合成
 1 g の三水和三塩化ルテニウムを 5 ml の DMSO 中で 1 時間還流する。この後、アセトンを加えると黄色の沈殿が得られる。分離したこの黄色の錯体をアセトン及びジエチルエーテルで洗浄する。収率は約80%である。
- b) L が 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである [Ru(L)Cl₂(DMSO)₄] の合成
 1 当量の [RuCl₂(DMSO)₄] 及び 1 当量の 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンをクロロホルム中で 1 時間還流する。この溶液を冷却し、ロータリーエバボレーターで溶媒を除去する。得られた固

体をアセトンに溶解し、濾過する。この濾液にジエチルエーテルを加えると黄色の沈殿が得られる。これをガラスフリット上に集め、エーテルで洗浄し、真空乾燥する。

- c) L が 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンであり、L' が 2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス (ジエチルホスホネート) である [Ru(L)(L')(Cl)₂] の合成
 1 当量の [RuL(Cl)₂(DMSO)₄] (L は 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである) 及び 1 当量の 2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス (ジエチルホスホネート) をジメチルホルムアミドに入れ、この混合物を遮光して 3 ~ 4 時間還流する。この後、この反応混合物を焼結ガラスを通して濾過する。この濾液を蒸発させ、得られた固体をアセトン／エーテルの 1 : 1 混合物で洗浄し、次いでジエチルエーテルで洗浄し、真空乾燥する。
- d) L が 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンであり、L' が 2,2'-ビピリジン-4,4'-ジホスホン酸である [Ru(L)(L')(Cl)₂] の合成
 これは実施例 5b と同様にして製造する。
- e) L が 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンであり、L' が 2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス (ジエチルホスホネート) である [Ru(L)(L')(NCS)₂] の合成
 これは実施例 5c と同様にして製造する。
- 実施例 7
 a) L が 2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス (ジエチルホスホネート) である [RuL₃

] (式5の化合物)の合成

これは、1当量のRuCl₃·3H₂O及び3当量の2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)を窒素下DMF中で5時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバボレーター

で溶媒を蒸発させ、得られた固体を4NのHCl水溶液に溶解し、6~8時間還流する。ロータリーエバボレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を0.01mのNaOH水溶液に溶解する。希HClO₄を加えてこの溶液のpHを1~2にする。このフラスコを冷蔵庫に12時間入れておき、その後室温に戻し、沈殿を焼結ガラス上に集め、アセトンで、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空中で3時間乾燥する。

実施例8

a) L'がLh(Rは水素もしくはC_{1~15}アルキルである)である[RuL'₂(C1)₂]の合成

これは実施例5aと同様にして製造する。

b) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)であり、L'がLh(Rは水素もしくはC_{1~15}アルキルである)である[RuLL'₂](式6の化合物)の合成

これは、1当量の[RuL'₂(C1)₂]及び1.5当量の2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)を窒素下DMF中で5時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバボレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を4NのHCl水溶液に溶解し、6~8時間還流する。ロータリーエバボレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノールジエチルエーテル混合物から再結晶させる。この化合物を室温において真空中で3時間乾燥する。

実施例9

a) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)である[RuL₂(C1)₂]の合成

これは実施例5aと同様にして製造する。

b) Lが2,2'-ビピリジン-4,4'-ビス(ジエチルホスホネート)であり、L'がL

h (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) である

[$Ru(L)_2(L')$] (式7の化合物) の合成

これは、1当量の [$Ru(L)_2(Cl_2)$] 及び1.5 当量の L_h を窒素下DMF中で5時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を4Nの HCl 水溶液に溶解し、6~8時間還流する。ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体を $NaOH$ の0.01M水溶液に溶解する。希 $HClO_4$ を加えてこの溶液のpHを1~2にする。このフラスコを冷蔵庫に12時間入れておき、その後室温に戻し、沈殿を焼結ガラス上に集め、アセトンで、次いでジエチルエーテルでよく洗浄する。この化合物を室温において真空下で3時間乾燥する。

実施例10

a) L がジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートである [RuL_2] (式8の化合物) の合成

これは、1当量の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 及び2当量よりわずかに多いジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートを窒素下DMF中で4時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノールジエチルエーテル混合物より再結晶させる。この化合物を室温において真空下で3時間乾燥する。

b) L がジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホン酸である [RuL_2] (式8の化合物) の合成

これは、実施例5cと同様にして製造する。

実施例11

a) L がジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートである [$RuL(Cl)_3$] の合成

これは、200mg (0.77mmol) の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 及び284mg (0.77

mmol) のリガンド L_c を窒素下エチルアルコール中で1時間還流することにより製造する。この後、反応混合物を冷却し、得られた沈殿を焼結ガラス上に集める

。この固体をエチルアルコール、次いでジエチルエーテルでよく洗浄し、真空下乾燥して90%以上の収率を得る。

b) Lがジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートであり、L'がリガンドL e (Rは水素もしくはC₁₋₁₅アルキルである)より選ばれる[R u L L'] (式9の化合物)の合成

これは、1当量の[R u L(C 1)₃] (Lは4-(ビス)エチルホスホン酸化-2,2',6',2"-テルビリジンである)及び1当量のL e (Rは水素もしくはC₁₋₁₅アルキルである)を窒素下DMF中で3時間還流することにより製造する。この後、ロータリーエバボレーターで溶媒を蒸発させ、得られた固体をエタノール/ジエチルエーテル混合物より再結晶させる。この化合物を室温において真空下で3時間乾燥する。

実施例12

a) Lがジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートである [R u L(C 1)₃] の合成

これは、実施例11aと同様にして製造する。

b) Lが4-(ビス)エチルホスホン酸化-2,2',6',2"-テルビリジンであり、L'が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである[R u L L' (C 1)]の合成

これは、200mg(0.35mmol)の実施例12aの生成物及び83mg(0.45mmol)の4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを窒素下20mlのDMF中で6時間還流することにより製造する。この後、反応混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。ロータリーエバボレーターによりほとんどの溶媒を蒸発させ、ジエチルエーテルの添加により體を

沈殿させる。この得られた沈殿を焼結ガラス上に集め、ジエチルエーテルでよく洗浄し、真空下乾燥する。

c) Lが4-(ビス)エチルホスホン酸化-2,2',6',2"-テルビリジンであり、L'が4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンである[R u L L' (NCS)]の合成

170mg(0.27mmol)の実施例12bの生成物を窒素下において20mlのDMFに溶解する。この溶液にNa N C S (300mg, 3,7mmol)の水溶液2mlを加える。5時間還

流後、この混合物を冷却し、焼結ガラスを通して濾過する。この溶液をロータリーエバボレーターにより 5 ml に濃縮する。この濃縮溶液にジクロロメタンを加え、沈殿を形成する。この得られた沈殿を焼結ガラス上で冷卻し、 CH_2Cl_2 で、次いで水で洗浄し、真空下乾燥する。

実施例13

- a) L が L_j (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれる [$RuL(C_1)_3$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例11a と同様にして製造する。

- b) L が L_j (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれ、 L' が L_a (R はエチルである) より選ばれる [$RuLL'(C_1)$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例12b と同様にして製造する。

- c) L が L_j (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれ、 L' が L_a (R はエチルである) より選ばれる [$RuLL'(NCS)$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例12c と同様にして製造する。

実施例14

- a) L がリガンド L_a (R はエチルである) より選ばれる [$RuL_2(C_1)_2$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例5a と同様にして製造する。

- b) L がリガンド L_f (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれる [$RuL_2(C_1)_2$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例5a と同様にして製造する。

- c) L がリガンド L_f (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれる [$RuL_2(CN)_2$] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例5c と同様にして製造する。

- d) L がリガンド L_a (R はエチルである) より選ばれ、 L' がリガンド L_f (R は水素もしくは C_{1-15} アルキルである) より選ばれる [$L_2Ru(NCRuL'_2(CN))_2$] の合成

これは、1 当量の実施例14a の生成物及び2.5 当量の実施例14c の生成物を空

素下DMF中で5～8時間還流することにより製造される。必要な錯体は、アセトン／ジエチルエーテル混合物を添加し、溶出液としてエタノールを用いてアルミナカラムにより精製される。

実施例15

a) Lがジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートである [R u L (C₁)₃] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例10aと同様にして製造する。

b) LがリガンドL fより選ばれる [R u L' (CN)₂] の合成

これは、適当な試薬を用いて、実施例5cと同様にして製造する。

c) Lがジエチル-2,2':6',2"-テルビリジン-4'-ホスホネートであり、L'がリガンドL f (Rはメチルである)より選ばれる [LR u (NCR u L' (CN)₂)₃] の合成

これは、1当量の実施例15aの生成物及び3.5当量の実施例15bの生成物を窒素下DMF中で5～8時間還流することにより製造される。必要な錯体は、アセトン／ジエチルエーテル混合物を添加し、溶出液としてエタノールを用いてアルミナカラムにより精製される。

ホスホン酸化ポリピリジルリガンドとのルテニウムの錯体のすべては満足な元素分析結果を与えた。

実施例におけるリガンドL a～L jにおいて、特に示さない限り、各Rは水素である。

適用例A

導電性ガラス上に担持されたアルミニウムがドープされた二酸化チタンの光増感をベースとする、図1に示す光電池を以下のようにして製造する。

10mlの無水エタノール中に21mmolの新たに蒸留したTiCl₄を溶解することにより有機二酸化チタン前駆体のストック溶液を調製する。TiCl₄のエタノール溶液は、加水分解するとTiO₂を与えるチタンアルコキシドを与える。次いで、このストック溶液を無水エタノールと共に蒸留し、2つの溶液(25mg/mlのチタン含量を有する溶液A及び50mg/mlのチタン含量を有する溶液B)を与え

る。溶液BにAICl₃を加えてアルミニウム含量を1.25mg/mlとして第三の溶液(C)を調製する。表面積10cm²、少なくとも85%の可視光透過率、及び10オーム／cm²以下の表面抵抗を有するAsahi

i Inc. 製の導電性ガラスシートを付着されたTiO₂層用の基材として用いる。使用前に、このガラスをアルコールで洗浄する。溶液Aの液滴を導電性ガラスの表面上に広げ、薄いコーティングを形成する。その後、湿度を48%の水の平衡飽和圧に保った特別のチャンバー内でこの層を28°Cにおいて30分間加水分解する。その後、オープンの入口で5分間プレヒートし、次いで内部で15分間加熱することにより、450°Cに保ったチューブ状のオープン内で電極を加熱する。同様にして3つ以上の層を形成する。その後、溶液Bを用いて5つのより厚い層を付着させる。第一の層には同じ方法を用いる。最後に、溶液Cを用いてアルミニウムドーバントを含む最後の2つの層を付着させる。チューブ状オープンにおける最後の層の加熱は15～30分間行う。二酸化チタンフィルムの全厚さは10～20ミクロンである。

色素を付着させる前に、高純度の99.997%アルゴン内でフィルムを焼結処理する。適当なジョイントを有する石英チューブより構成された水平なチューブ状オープンを用いる。TiO₂フィルムを有するガラスシートを挿入した後、このチューブを2回排気し、そしてアルゴンでページする。次いで2.5L/hの流速のアルゴン流のもとでこのガラスシートを500°C/hの温度勾配で550°Cまで加熱し、この温度を35分間保つ。この処理により、80～200の表面粗ファクターを有するアナターゼフィルムが得られる。

アルゴン流の条件下において冷却後、ガラスシートをすぐに発色団のアルコール溶液（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）に移す。用いる発色団は実施例2の錯体である。無水エタノール中のその濃度は 5×10^{-4} Mである。電極表面におけるヒドロキシル基の存在は染料取り込みを妨げるので、TiO₂表面のヒドロキシル化を防ぐために色素吸収前に開放空気にこのフィルムを長

時間暴露することを避ける。エタノール溶液からの発色団の吸着は30分間続けら

れ、その後、ガラスシートを取り出し、無水エタノールで洗浄する。このシート上の TiO_2 層は発色閉コーティングのため深赤色を呈している。

0.5MのLiI及び 3×10^{-3} Mの沃素のエタノール溶液を含む従来の3電極電池を用いてそのようなフィルムにより得られる光電流作用スペクトルを、太陽光放出のAM1スペクトル分布と共に添付図面に示す。励起波長に対する入射単色光子-電流転化効率(incident monochromatic photon to current conversion efficiency、IPCE)をプロットする。これは下式より得られた。

$$(1) \quad IPCE (\%) = \frac{[(1.24 \times 10^3) \times \text{光電流密度} (\mu A/cm^2)]}{[\text{波長} (nm) \times \text{光子束} (W/m^2)]}$$

光電流作用スペクトルと太陽放出とのオーバーラップより、電気への太陽光の転化効率 η は下式より計算される。

$$(2) \quad \eta = ISC \times OCV \times FF / P$$

上式中、OCVは開回路電圧であり、ISCは短回路光電流密度であり、FFは光電池のフィルファクター(fill factor)であり、Pは入射太陽光パワーである。

式2を実験的に証明するため、陰極としてガラス基材(7)及び透明な導電性二酸化錫層(6)を含む導電性ガラス(作用電極)上に担持された実施例1の色素(4)を有する TiO_2 フィルム(5)を用いて添付図面に示す光電池を組み立てた。この電池はサンドイッチ構造であり、作用電極(4~7)は、約20ミクロンの厚さの電解質(3)の薄層により対電極(1, 2)と隔壁されている。用いる電解質は0.5MのLiIと 3×10^{-3} Mの沃素のエタノール溶液である。電解質(3)は、電池の側面に結合した小さな円筒形の容器(図示せず)に収容されており、

そこから毛管作用により内部に電解質が供給される。対電極はAsahi導電性ガラスより形成されたガラス電極(1)上に設けられた導電性二酸化錫層を含み、作用電極の上部に直接設置される。ヘキサクロロ白金酸塩の水溶液からの電気めっきにより白金の単分子透明層が対電極(1, 2)の導電性ガラス上に設けられる。白

金の役割は、対電極における沃素の電気化学還元を促進することである。対電極の透明性は、前後の方から光の捕捉を可能にするため光電池に有利である。AM 1 太陽光のかわりに適当なフィルターを取り付けた高圧キセノンランプで実験を行う。光の強度は $50\sim600$ ワット/ m^2 、開回路電圧は $660\sim800\text{mV}$ である。開回路電圧と短回路電流の積で割った電池の最大電力出力として規定されるフィルファクター(fill factor)は $0.7\sim0.75$ Vである。単結晶珪素電池は 600W/m^2 の入射光強度において 550nm の開回路電圧をとえ、これは 50W/m^2 において 300mV 以下に低下した。このことは、本発明の電池が珪素太陽電池よりも高い開回路電圧を有し、開回路電圧が珪素電池よりも光の強度に依存していないことを示している。これは間接的な太陽光もしくは曇った天候の条件におけるそのような電池の使用に有利である。珪素電池のフィルファクターは実施例のフィルファクターに匹敵する。この実施例の電池の太陽光から電気への転換効率は式2から予測されるよう $5\sim6\%$ である。

適用例B

コロイド二酸化チタン粒子からの透明な T_1O_2 フィルムを導電性ガラス基材上に設け、焼成して透明な高多孔性半導性フィルムを形成し、適用例Aの T_1O_2 層フィルムのかわりに用いる。

以下のようにしてチタンイソプロポキシドの加水分解により、約 10nm のコロイド二酸化チタン粒子を製造する。

750ml の水中の 0.1M の硝酸の溶液に 125ml のチタンイソプロポキ

シドを攪拌しながら加える。この条件において非晶質二酸化チタンの沈殿が形成する。これを激しく攪拌しながら約8時間、 80°C に加熱し、沈殿を解離させ、コロイドアナターゼの透明な溶液を形成する。この二酸化チタン粒子のアナターゼ構造はラマン分光法により確認される。コロイド粒子を含む粘稠な液体が得られるまで、このゾルを室温において真空中で溶媒を除去して濃縮する。この段階において、基材に塗布した際のフィルムのクラッキングを減少させるためにノニオン界面活性剤、TRITON X-100(40% TiO_2)を加える。

濃縮ゾルを導電性ガラス基材上にスピンドルコートィングすることにより二酸化チ

タンフィルムを形成する。通常、増感剤の单層を形成後に優れた可視光捕捉能を得るに十分な表面積の半導電性幕を得るために6～10層を形成することが十分である。

低解像度の電子顕微鏡により3層構造の存在が確認され、最低部はガラス基材であり、次いで厚さ0.5ミクロンのフッ素がドープされたSnO₂及び厚さ2.7ミクロンの二酸化チタン層である。高解像度電子顕微鏡により、約16nmの平均サイズを有する互いに結合した粒子の三次元ネットワークからなるTiO₂フィルムが明らかとなる。焼成の間十分な粒子成長が起こっている。

可視光からの電気の発生のための実施例2の電池の色素である増感剤と共に透明なTiO₂フィルムをテストする。この結果は、励起された太陽光(強度約30W/m²)のもとでの光电流を電池でなつに対しプロットして表す。

適用例C

2×9.6cm²の大きさの約10オーム/cm²の面抵抗率を有する導電性ガラス(Asahi)のシートに実施例Bで製造したコロイド二酸化チタンフィルムをコートする。スピニコーティングにより合計7層のTiO₂コロイドを付着させ、このフィルムを各々500°Cにおいて

30分間焼成する。フィルムのクラッキングを避けるため、30%(w/w)のTRITON X-405界面活性剤を添加する。

二酸化チタンフィルムの最終厚さは、光学干渉パターンより測定し5ミクロンである。TiO₂を付着させた後に導電性ガラスシートが透明であり、可視光及び近赤外光を透過することに留意することが重要である。従来の分光光度計で記録される透過スペクトルは、400～900nmの波長領域における可視光の60%がフィルムを透過することを示している。電極のUV/可視光吸収スペクトルが得られる。これは、導電性ガラス及び厚さ5nmのTiO₂フィルムによる光吸収及び散乱のため可視光において平坦な特徴(flat feature)を示す。400nm以下の吸収が急速に上昇する部分はTiO₂のバンドギャップ吸収によるものである。色素をコートする直前にフィルムを500°Cにおいて1時間焼成する。色素を有するTiO₂のコーティングはガラスシートを実施例2の鉛錫を含むエタノール(もしく

はアルユール／ジメチルスルホキシド混合物) 溶液に16時間浸漬することにより行われる。コーティング後、ガラスシートは強力な暗赤色を示す。従来のUV／可視光分光光度計により測定した光学吸収スペクトルは500nm の付近に2を越える吸収を示し、これはこの波長領域において99%以上の光子が二酸化チタンフィルム上に設けられた色素に吸収されることを示している。

高濃度の色素のため多孔質フィルムが450 ~850nm のとても広いスペクトル範囲において光子を捕捉することができることに留意することが重要である。

色素を付着させた後、ガラスシートを2つに切る(各々約9cm²)。このシートは以下に記載の組立体において作用電極(光-陰極)となる。

透明な対電極は作用電極と同じタイプのASAHI 導電性ガラスから

形成される。この対電極にはTiO₂をコートしない。そのかわりに、導電性ガラス上にPtの10の層を電気化学的に付着させる。対電極の透明性はPtの付着により影響を受けず、可視光及び近赤外における透過率は60%以上である。Ptは電気触媒として作用し、対電極における電子移動媒体の還元速度を高める。ガラスシートの端に近い対電極の表面に2つの深さ1mm、幅1.5mm、長さ20mmの刻みをつける。これは電解質の受容器として機能する。

対電極を作用電極の上に直接配置してサンディッシュタイプの形状にする。受容器に電解質を入れた後、電池をエポキシ樹脂でシールする。毛管作用により電解質による2つの電極の間の空間の湿潤が起こる。この電解質は0.5Mテトラプロピル汎化アンモニウムと0.02Mの汎素のエタノール溶液である。

こうして2つの電池を形成し、各々は9cm²の表面積を有する。その後、1つの電池の陰極を第二の電池の正極に接続してこれらを接続する。こうして18cm²の総表面積を有するモジュールを形成する。

適用例D

コロイドTiO₂粒子の粘稠な分散液を導電性ガラス基材(Asahi TCOガラス、フッ素をドープしたSnO₂、可視光透過率約85%、シート抵抗率8オーム/cm²)上に広げ、次いで空気中で30~450 °C(好ましくは450 °C)に30分間加熱することによりナノ構造のTiO₂フィルムを製造する。コロイドTiO₂分散液の

2つの製造方法を用いる。

- a) ソルを濃縮する前にコロイドアナターゼ粒子を12~18時間オートクレーブ処理することを除き、適用例Bの方法を繰り返す。このオートクレーブ処理は230 ~ 240 °Cにて行う。コロイドを導電性ガラス基材上に広げ450 °Cで焼成した後、水性T 1 (III) 溶液からコロ

イドT i O₂フィルム上にT i O₂の2~3の単層を電気付着させ、次いで450 °Cで再び焼成する。この処理は太陽電池の短回路光電流並びに開回路電圧を大きく向上させることが見出された。低解像電子顕微鏡により、3層構造が確認され、最下層はガラス基材であり、次いで厚さ0.7 μm のフッ素をドープしたSnO₂及び厚さ10μm のコロイドT i O₂フィルムである。高解像電子顕微鏡により、T i O₂フィルムが約15nmの平均サイズを有する内部結合した粒子の三次元ネットワークから構成されていることが明らかとなった。

b) ナノ構造フィルムの第二の製造方法(方法B)は、市販のT i O₂(P25, Degussa AG, ドイツ、30%ルチルと70%アナターゼの混合物)を用いた。これはT i C_{1.4}の火炎加水分解により形成され、弱く凝集した粒子からなる。 BET表面積は55m²/gであり、約25nmの平均粒度に匹敵する。凝集体を個々の粒子に破壊するため、粉末(12g)を磁器乳鉢内でアセチルアセトン(0.4ml)を含む少量の水(4ml)と共に粉砕し、粒子の再凝聚を防ぐ。酸、塩基もしくはT i O₂キレート剤のような他の安定剤も同様に適していることが見出された。高剪断力により粉末を粘稠なペーストに分散させた後、粉砕を続けながら水(16ml)をゆっくり加えることにより希釈する。最後に、界面活性剤(0.2ml Triton(商標)X-100)を加えて基材上へのコロイドの伸展を促進する。導電性TCOガラスを2つの平行なエッジ上で接着テープ(厚さ約40 μm)により覆い、T i O₂フィルムの厚さを調節し、電気接触用にコートされていない領域を形成する。コロイド(5μl/cm²)を導電性ガラスの自由端の一方に塗布し、テープで覆われたエッジ上をスライドするガラス棒で広げる。風乾した後、電極を30~550 °C(好ましくは450 ~550 °C)で空気中で30分間焼成する。得られるフィルムの厚さは12μm であるが、コロイド

濃度もしくは接着テープの厚さを変えることにより変えることができる。

増感された光陰極としてのフィルムの特性は、 $TiCl_4$ の水溶液からの TiO_2 のさらなる付着により改良される。2Mの $TiCl_4$ のストック溶液を0°Cにおいて製造し、常熱性の加水分解反応による TiO_2 の沈殿を防ぐ。このストック溶液は水で0.2Mの $TiCl_4$ に希釈し、電極上に塗布する($50\mu l/cm^2$)。密閉容器内に室温で一晩放置した後、電極を蒸留水で洗浄する。色素溶液に浸漬する直前に、30~550°C(好ましくは450~550°C)で空気中で30分間焼成する。 $Ti(III)$ 水溶液からの電気付着と同様に、この方法は TiO_2 フィルム上にナノサイズの TiO_2 粒子を付着させ、その活性表面積をさらに大きくする。さらに、この處理及上記のような $Ti(III)$ 水溶液からの TiO_2 の陰極付着は付着物の不純物含量をとても低くすると考えられる。これは、 $TiCl_4$ 溶液を焼成前に洗浄しないで蒸発させた場合にこの処理が影響を与えない事実により証明される。 Fe^{3+} のような $TiCl_4$ 中の不純物は、 TiO_2 に比べ酸化鉄の溶解度が高いために酸性 $TiCl_4$ 溶液から加水分解により付着しない。対照的に、 $TiCl_4$ 溶液の蒸発は不純物を付着させる。P25粉末は $Fe_{2}O_3$ を100ppmまで含み、これは勵起された色素の電子放出を阻害することが知られている。 $TiCl_4$ 処理は、半導体-電解質接点のブロック特性及び放出効率を改良する高純度の TiO_2 の薄層のこの不純なコアーを覆う。

TiO_2 表面の色素によるコーティングは乾燥エタノール(もしくはアルコール/ジメチルスルホキシド混合物)中の実験例1のルテニウム錯体の $3 \times 10^{-4}M$ 溶液にフィルムを約3時間浸すことにより行われる。色素コーティングは、フィルムのナノボア内部の周囲空気からの水蒸気の凝縮もしくは TiO_2 表面の再ヒドロキシ化

を避けるために高温アニールの直後に行われる。ボア内の水の存在は色素の注入率を低下させる。電極は色素溶液が熱い、すなわち温度が約80°Cであるうちにこの溶液に浸漬される。色素吸収終了後、乾燥空気もしくはアルゴン流の下で電極を溶液から引き出す。これを乾燥エタノール中で保存し又はテスト用に Li_1/Li_1AsO_2 セトニトリルレックス電解質により潤滑される。吸収された色素の

量は TiO_2 表面から 10^{-4}N aOH エタノール（もしくはアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）溶液に色素を吸収し、その吸収スペクトルを測定することにより求められる。

BAS-100 電気化学アナライザ（Bioanalytical Systems, USA）を用いて5~20 mlのカラムの電気化学セルにおける循環ボルタノメトリーを行う。ガラスカーボンもしくはPtディスク（テフロン中に埋封された直径3 mm）作用電極及び白金ワイヤー対電極から3つの電極の電池を構成する。対照電極はメタノール中の0.1 L i C Iと接触しているカリメルからなっている。これはテスト溶液と同じ電解質、すなわちアセトニトリルもしくはエタノール中の0.1 Mのn-テトラブチルアンモニウムバーカロレートを含むブリッジにより作用電極室から隔離されている。すべての電位は水性SCE電極を意味する。

光-電気化学実験は、平坦なバイレックスウインドーを有する同じ電池を用いた。これとは別に、色素増感度 TiO_2 フィルムは薄層サンドイッチタイプ太陽電池に導入されている。導電性ガラス基材とこれにスパッタリングにより付着された厚さ $2 \mu\text{m}$ のPtミラーからなる光反射性対電極が用いられる。対電極は導電性ガラスシートに担持された色素がコートされた透明な TiO_2 フィルムの上部に直接配置される。両方の電極は互いにきつく締めつけられる。電極の薄層は毛管作用により内部の電極空間に引きつけられる。色

素がコートされた TiO_2 フィルムには導電性ガラス基材を通して光が照射される。記録された転化効率は、導電性ガラス基材による光吸収及び反射による損失について補正されていない全体的な率である。Oriel 450W Xeランプは紫外線を除去するためのポリカーボネットフィルター及びAM 1.5タイプ太陽放射を最小にするためのSchott 113干渉フィルターと共に光源として作用する。

放射スペクトルは450Wのキセノン光源を取り付けたSpex Fluorolog IIで測定する。測定された励起スペクトル及び放射スペクトルは、National Bureau of Standard 150Wハログランプによる補正ファクターを用いて波長に依存する特徴について補正する。放射検出機は、250~1000nmの領域で補正された放射測定が可能なHamamatsu R2658ホタルチプライヤーである。すべての溶液は適当な量の

錯体を所望の溶液に溶解し、 2×10^{-5} M溶液を形成することにより製造される。この溶液を凍結させ、吸引し、解凍する方法により脱気する。Oxford Instruments クライオスタットにおいて低温測定を行う。

放射ライフタイムは、活性モードロックのNd YAG レーザーパルスにより 532nm の周波数二重ラインを用いてサンプルを励起させて測定する。放射減衰はTektronix DSA 602A デジタル化シグナルアナライザーで測定する。このデジタル化xyデーターはその後分析し、対数モデルに適合させる。サンプル濃度は通常 1×10^{-4} M である。光学密度はCary 5分光光度計で記録したスペクトルより求める。

適用例 E

導電性ガラス基材上に付着され、焼成されて凝集した高多孔質半導電性フィルムを与えるコロイド二酸化チタン粒子より形成された透明な TiO_2 フィルムの増感をベースとする図 1 に示す光電池

以下のようにしてチタンイソプロポキシドの加水分解により、約

8 nm のコロイド二酸化チタン粒子を製造する。

125ml のチタンイソプロポキシドを 750ml の水中の 0.1 M の硝酸で攪拌しながら加える。この条件において非晶質の二酸化チタンの沈殿が形成する。これを 80 °C に約 8 時間加熱し、激しく攪拌し、沈殿を解離し、コロイドアナターゼの透明な溶液を形成する。加水分解により形成したプロパンオールを加熱により蒸発させる。次いでこのコロイド溶液を 230 ~ 240 °C においてチタン金属もしくはテフロンの加圧容器内で 2 ~ 20 時間、好ましくは 16 時間オートクレーブ処理する。沈殿をいくらか含む得られたゾルを攪拌し、沈殿を再懸滴する。再懸滴しない沈殿を除去したゾルを、コロイド粒子を含む粘稠な液体が得られるまで室温において真空中で溶媒を蒸発させることにより濃縮する。この時点での通常の濃度は 200g/L である。この段階において、クラックせずに付着させる槽の厚さを高めるためにポリエチレンオキシドポリマー、例えばUnion Carbide Carbowax 20M もしくは Triton X-405 を加えてもよい。このポリマーは TiO_2 の 30 ~ 50 重量パーセント、好ましくは 40 重量パーセントの量で加えられる。

増感用の電極は以下のようにしてコロイド溶液から形成される。 適当な基材

、例えば 3×6 cmのAsahi Corp. 製の導電性酸化錫がコートされたガラスを導電性表面を上にして配置し、適当なスペーサー、例えば50~100 ミクロン、好ましくは80ミクロンの厚さのプラスチックテープをはさんで端にそって重ねる。適当な量のゾル、例えば200g/LのT i O₂及び40%のCarbowax 20Mを含む150 μ l のゾルを基材の一端に沿ってビペットで流す。スペーサーに沿って端を持ち上げたガラスの端を引くことにより基材上にゾルを広げる。こうして、スペーサー、ゾルの粘度、及びゾルの濃度は付着される T i O₂の量を調節する。

フィルムを広げ、乾燥するまで、好ましくはさらに20分間、室内で乾燥させる。乾燥後、電極を400 ~ 500 °C、好ましくは450 °Cで最低20分間焼成する。170 °C以下でオートクレーブ処理したゾルの場合、40ミクロン未満のスペーサーを用いないければならず、8 ~ 10ミクロンの厚さの T i O₂フィルムにするためにこの工程を2回繰り返す。

10cm×10cmの電極をこの方法により加工する。ゾルはスピンドルコーティング及びスピンコーティングにより基材に塗布してもよい。

次いでこの電極を通常のガラス切断法で所望の大きさに切断する。増感剤を塗布する直前に電極を450 ~ 550 °C、好ましくは500 °Cで2 ~ 12時間、好ましくは6時間再び焼成する。ある種の溶媒と色素の組合せに対しては、電極を5 ~ 10回、好ましくは7回、500 °Cにおいて2 ~ 6時間焼成し、各焼成の間、空気中に10時間又は水、0.5M硝酸もしくは0.5M塩酸中に1時間浸漬して電極の表面を改質する。使用前に酸溶液を溶解した T i O₂で飽和させる。最後の焼成後、冷却直後に電極を増感剤溶液に入れる。好ましくは、実施例1の錯体を含むエタノール（又はアルコール／ジメチルスルホキシド混合物）溶液を準備する。増感剤によつては、電極が完全な色を得るために4 ~ 24時間必要である。この完全な色は目視により又は色素の可視光透過スペクトルを測定することにより調べることができる。

色素溶液から取り出した後、電極を以下のようにして光電池に組み込む。

作用電極と同じタイプのASAHI 導電性ガラスから透明な対電極を製造する。この対電極には T i O₂をコートしない。そのかわりに、導電性ガラス上に Pt の1

0の半層を付着させる。対電極の透明性はPtの付着により影響を受けず、可視光及び近赤外の透過率は60

%以上である。Ptは対電極における電子移動媒体の還元速度を高める電気触媒(electrocatalyst)として作用する。

又は、対電極として薄いチタンシート(これは上記のようにPtをコートした多孔質であってもよい)を用いてもよい。多孔質シートの場合、対電極の背部にプラスチック、ガラスもしくは金属のような不透過性材料の他のシートが必要である。

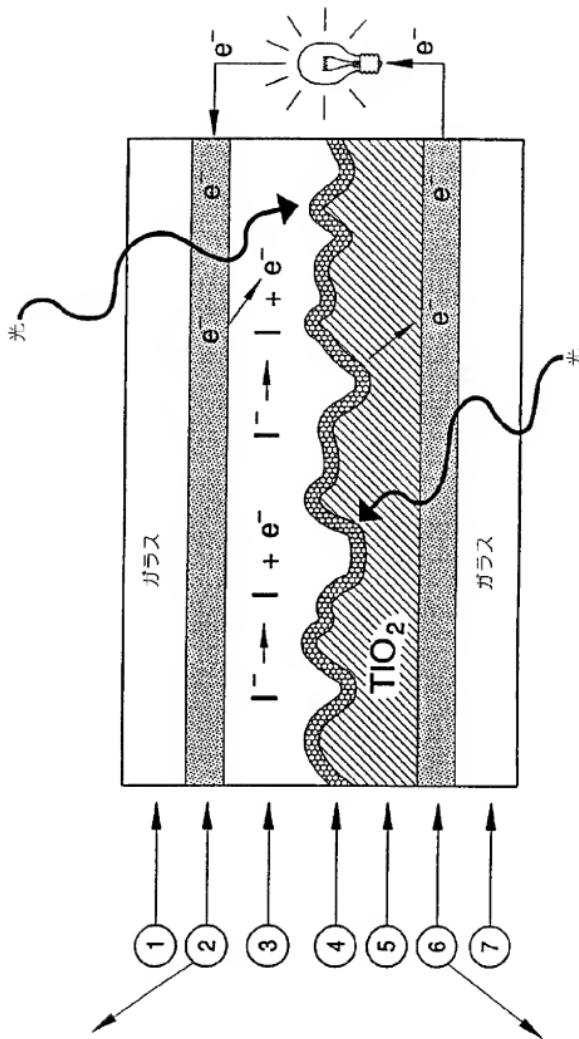
ガラスシートの端の近くの対電極の表面に深さ1mm、幅1.5mm、長さ20mmの2つの裂け目を刻むことにより電解質用の受容器を設ける。この受容器はガラスシートに外付けしてもよく、又は多孔質対電極の場合は対電極の背部に設けててもよい。

対電極を使用電極の上部に直接配置し、サンドイッチタイプの形状にする。受容器に電解質溶液を見たす。この電解質溶液は好ましくは85重量%エチレンカーボネット、15重量%プロピレンカーボネット、0.5M沃化カリウム及び40mM沃素を含む。所望の電圧によっては所定量のLiIもしくはテトラアルキル沃化アンモニウムが存在していてもよい(好ましくは20mM)。電池を溶媒と相溶性のシーラントでその周間に沿ってシールし、接着剤で接着し密閉する。このシーラント及び接着剤は同じ材料、例えばアルコール溶媒の場合珪素接着剤、又はエチレンカーボネットの場合ポリエチレン及びエボキシ樹脂であってよい。毛管作用により受容器に入れられた電解質が2つの電極の間に自発的に溼潤する。

実施例2の化合物に代えて、同じ量の実施例4～15のルテニウム色素を用いて適用例A～Eを繰り返してもよい。

【図1】

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/IB 94/00068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F9/58 C07F15/00 C09B57/10 H01G9/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Mains documentation searched (classification system followed by classification symbol) IPC 6 C07F C09B H01G		
Documentation searched other than mains documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 04497 (ECOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE) 3 March 1994 see the whole document -----	1-3
A	INORGANIC CHEMISTRY, vol.19, no.9, 1980, EASTON US pages 2797 - 2800 MICHAEL A. WEINER 'Et3P+ and nitro-substituted pyridines and bipyridines. Their behavior as ligands in Iron(II), Cobalt(II) and Ruthenium(II) complexes.' see the whole document -----	1-3
<input type="checkbox"/> Father documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not concerned to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention
'E' earlier document but published on or after the international filing date		"X" cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
'L' document which may throw doubts on novelty claims or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone or in combination with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art
'O' document pertaining to a oral disclosure, i.e. exhibition or other means		"A" document member of the same patent family
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
8 December 1994	21.12.94	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 8018 Patentam 2 NL - 2230 HV Rijswijk The Netherlands Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer BESLIER, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/IB 94/00088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9404497	03-03-94	AU-B-	4950293	15-03-94

Form PCT/ISA/311 (patent family sheet) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	F I
C O 9 B	57/10	C O 9 B 57/10
(72) 発明者 ナジールディン, モハマド ケー.		
スイス国, ツェーハーー1024 エクプラ		
ン, シュマン ドゥ ラ シエサ 9		
(72) 発明者 ペシー, ベーター		
スイス国, ツェーハーー1012 ローザン		
ヌ, アブニユ ピクトールルフィ 17		
(72) 発明者 ロツィンガー, フランソワ ビー.		
スイス国, ツェーハーー1373 シャボルナ		
イ, シュマン デ ビーニュ 20		
(72) 発明者 リュイル, ステファン		
スイス国, ツェーハーー1006 ローザン		
ヌ, アブニユ ドゥ モンショワジ 57		
(72) 発明者 ザキールディン, シャイク モハマド		
スイス国, ツェーハーー1020 ルナン, リ		
ュ デュ ラック 25/デー		